

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C01B 33/037</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/32402</b>  (43) Date de publication internationale: 1er juillet 1999 (01.07.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02765</p> <p>(22) Date de dépôt international: 17 décembre 1998 (17.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/16544 19 décembre 1997 (19.12.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GARNIER, Marcel [FR/FR]; 701, chemin de la Grivolée, Saint Martin d'Uriage, F-38410 Uriage (FR). TRASSY, Christian [FR/FR]; 34, avenue La Bruyère, F-38100 Grenoble (FR).</p> <p>(74) Mandataires: DE BEAUMONT, Michel etc.; 1, rue Champollion, F-38000 Grenoble (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR REFINING SILICON

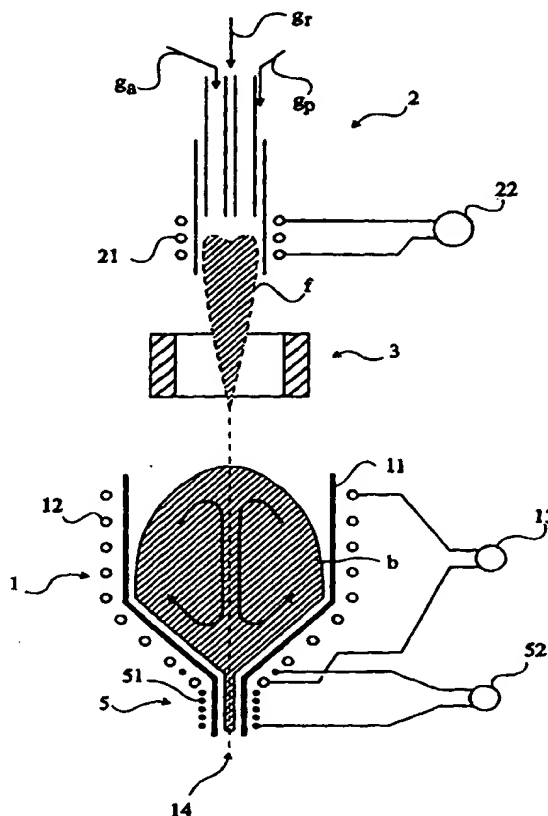
(54) Titre: PROCÉDE ET INSTALLATION D'AFFINAGE DU SILICIUM

## (57) Abstract

The invention concerns a method for refining silicon, consisting in filling a cold induction crucible (1) with solid silicon; liquefying the crucible content; carrying out, using the induction crucible, a turbulent mixing of the silicon bath (b) by bringing up the liquid from the bottom of the crucible towards the free surface along the crucible central axis; directing a plasma (f) generated by an induction plasma torch (2) towards the bath surface for a time interval enabling the elimination of impurities for which the plasma reactive gas (g<sub>r</sub>) is adapted.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé d'affinage du silicium, consistant à remplir un creuset froid inductif (1) de silicium solide; à liquéfier le contenu du creuset; à organiser, au moyen du creuset inductif, un brassage turbulent du bain de silicium (b) en amenant le liquide depuis le fond du creuset vers la surface libre en remontant le long de l'axe central du creuset; et à diriger un plasma (f) produit par une torche à plasma inductive (2) vers la surface du bain pendant une durée permettant l'élimination d'impuretés pour lesquelles le gaz réactif (g<sub>r</sub>) du plasma est adapté.



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaidjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

## PROCÉDÉ ET INSTALLATION D'AFFINAGE DU SILICIUM

La présente invention concerne la fabrication du silicium pour constituer des cellules de production d'énergie électrique par effet photovoltaïque.

Actuellement, le silicium destiné aux techniques photovoltaïques est essentiellement constitué des rebuts de l'industrie micro-électronique, car le silicium utilisé pour des applications photovoltaïques peut contenir une proportion d'impuretés (de l'ordre de  $10^{-6}$ ) moins critique que le niveau d'impuretés ( $10^{-9}$ ) généralement requis en micro-électronique.

Il serait souhaitable de disposer d'une autre source de silicium pour produire du silicium adapté aux produits photovoltaïques. En particulier, les rebuts de l'industrie micro-électronique risquent de devenir rapidement insuffisants pour satisfaire les besoins des techniques photovoltaïques.

Actuellement, on cherche à affiner le silicium fabriqué pour des applications métallurgiques pour obtenir du silicium d'une pureté adaptée aux techniques photovoltaïques. Le silicium utilisé en métallurgie peut contenir plusieurs pour cent d'impuretés telles que le fer, le titane, le bore, le phosphore, etc.

On connaît (par exemple du document EP-A-0 459 421) un procédé de purification du silicium qui consiste à diriger un plasma d'arc vers la surface d'un bain de silicium. La vitesse

élevée du plasma provoque un mouvement du bain dont l'intensité dépend de la puissance du plasma. Le silicium est contenu dans un creuset chaud à paroi de silice ( $\text{SiO}_2$ ).

Un tel procédé présente plusieurs inconvénients. En particulier, le recours à un plasma d'arc nécessite des électrodes qui constituent une source de pollution du silicium devant être purifié. De plus, le recours à une paroi de silice est une source de pollution du silicium du bain par l'oxygène de la silice.

La présente invention vise à proposer un nouveau procédé d'affinage du silicium permettant d'atteindre un degré de pureté élevé et qui soit particulièrement adapté à l'affinage de grandes quantités de silicium, donc adapté à un processus industriel d'obtention de silicium présentant un degré de pureté suffisant pour les techniques photovoltaïques.

La présente invention vise, en particulier, à pallier les inconvénients des procédés connus.

La présente invention vise également à proposer un procédé d'affinage qui puisse être mis en oeuvre du début à la fin dans une même installation d'affinage. En particulier, la présente invention vise à minimiser le recours à des moyens d'affinage mécaniquement différents les uns des autres et à permettre l'élimination d'impuretés de natures différentes au sein d'un même équipement.

La présente invention vise en outre à ce que ce même équipement puisse servir pour "doper" le silicium une fois affiné.

Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit un procédé d'affinage du silicium consistant à remplir un creuset froid inductif de silicium solide ; à liquéfier le contenu du creuset ; à organiser, au moyen du creuset inductif, un brassage turbulent du bain de silicium en amenant le liquide depuis le fond du creuset vers la surface libre en remontant le long de l'axe central du creuset ; et à diriger un plasma produit par une torche à plasma inductive vers la surface du bain pendant

une durée permettant l'élimination d'impuretés pour lesquelles le gaz réactif du plasma est adapté.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'intensité du brassage turbulent est fonction de la fréquence d'un champ électromagnétique créée par le creuset.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé consiste à utiliser séquentiellement plusieurs gaz réactifs.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les gaz réactifs sont choisis dans le groupe comprenant le chlore, l'oxygène, l'hydrogène, et l'eau sous forme de vapeur.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé consiste en outre, après purification du bain de silicium, à inverser le sens de brassage du bain et à injecter, comme gaz réactif du plasma, un élément permettant de doper le silicium.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz réactif injecté pour doper le silicium est de l'hydrogène.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le silicium est traité par lots d'un volume correspondant sensiblement au volume que peut contenir le creuset, le creuset n'étant pas vidé intégralement à l'issue du traitement d'un lot courant pour constituer une amorce liquide favorisant la fusion lors du lot suivant.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, lors d'une phase de démarrage initiale de l'installation, le plasma est utilisé sans gaz réactif pour chauffer la surface de la charge de silicium contenue dans le creuset jusqu'à ce que cette charge atteigne une température suffisante pour la rendre conductrice, la poursuite du chauffage de la charge et son maintien à la température souhaitée étant par la suite assurés par le champ magnétique du creuset inductif.

La présente invention prévoit en outre une installation d'affinage du silicium comportant un creuset froid inductif propre à recevoir le silicium, une torche à plasma inductive

dirigée vers la surface libre de la charge de silicium contenue dans le creuset, et une culasse magnétique amovible entre la torche à plasma et le creuset, la culasse étant annulaire pour permettre le passage de la flamme de plasma.

5                Selon un mode de réalisation de la présente invention, le creuset comporte, en son fond, un orifice dont l'ouverture est commandée par une vanne électromagnétique.

              Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans  
10 la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

              la figure 1 représente, de façon très schématique, une installation d'affinage selon la présente invention au cours  
15 d'une phase de purification du silicium ; et

              la figure 2 représente l'installation de la figure 1 au cours d'une phase de dopage du silicium selon la présente invention.

              Les mêmes éléments ont été désignés par les mêmes références aux différentes figures. Pour des raisons de clarté, seuls les éléments de l'installation qui sont nécessaires à la compréhension de l'invention ont été représentés aux figures et seront décrits par la suite.

              Selon la présente invention, une installation d'affinage du silicium comprend essentiellement un creuset froid  
25 chauffé par induction (bobine 12), destiné à contenir un bain de silicium b, et une torche à plasma inductif 2 orientée pour que la "flamme" f de plasma vienne lécher la surface libre du bain b.

              La fonction du plasma est de créer un milieu plasma  
30 formé des radicaux libres et des ions du ou des gaz plasmagènes au voisinage de la surface libre du bain b de silicium. L'atmosphère ainsi créée à la surface libre du bain de silicium est extrêmement réactive et les impuretés présentes à la surface du bain se combinent avec le gaz réactif du plasma et deviennent  
35 volatiles (ou, à l'inverse, solides) à la température de surface

du bain. L'ensemble de l'installation est maintenu sous une atmosphère contrôlée, ce qui permet d'évacuer au fur et à mesure les molécules volatiles contenant des impuretés.

Le choix d'une torche à plasma inductif présente, en particulier par rapport à l'utilisation d'une torche à plasma par champ électrique ("plasma arc"), l'avantage de ne pas polluer le bain par la consommation de l'électrode nécessaire à la génération du plasma.

Un autre avantage lié à l'utilisation d'une torche à plasma, par rapport à l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour focaliser des densités d'énergie importantes propices à la vaporisation directe des espèces à la surface d'un bain, est que, dans le cas d'un plasma inductif, on a un système au voisinage de l'équilibre, et on peut donc mettre à profit les différences de volatilité des éléments ou de leurs composés. Par exemple, le silicium peut ne pas être vaporisé.

Un autre avantage est que l'action chimique du plasma à l'interface liquide-plasma est répartie sur toute la surface du bain grâce à l'écoulement du gaz plasmagène fourni par la torche.

Le recours à un creuset froid inductif a plusieurs objectifs. Tout d'abord, cela présente l'avantage de ne pas polluer le silicium liquide qui se trouve maintenu dans un auto-creuset, c'est-à-dire qu'une peau de silicium solide (non représentée) revêt l'intérieur du creuset et contient le silicium liquide. Ainsi, le silicium liquide ne risque pas d'être pollué par le matériau constitutif des parois 11 du creuset proprement dit, ou d'une paroi intermédiaire comme dans les procédés connus.

Un autre avantage du recours à un creuset froid inductif est que cela permet de créer un brassage turbulent dans le bain de silicium de manière à favoriser la purification. En effet, en l'absence de brassage du bain de silicium, les temps de diffusion des impuretés qui doivent migrer de l'intérieur de la masse fondue vers l'interface liquide-plasma pour pouvoir être combinées puis vaporisées sont incompatibles avec un procédé économiquement viable d'un point de vue industriel.

Une caractéristique de la présente invention est que le champ magnétique du creuset froid inductif est, de préférence, alternatif et monophasé, c'est-à-dire que la bobine 12 du creuset froid 1 est alimentée par une tension alternative monophasée. Le  
5 choix d'un tel champ magnétique présente l'avantage de provoquer un chauffage du bain de silicium en même temps qu'il en provoque le mouvement.

En effet, en soumettant le silicium à un champ magnétique alternatif au moyen de la bobine 12 du creuset, on  
10 provoque, dans le silicium, des variations de flux qui donnent naissance à des courants induits localisés en périphérie du matériau (dans la peau électromagnétique).

Ces courants induits ont un effet thermique permettant le chauffage (donc la fusion) du matériau, et des effets mécani-  
15 ques (pression magnétique et brassage turbulent) résultants de l'interaction entre ces courants et le champ magnétique appliqué. Lorsque le matériau devient liquide, la partie non rotationnelle des forces induit une pression magnétique dans le matériau dont la surface libre prend alors une forme de dôme (figure 1). La  
20 partie rotationnelle des forces induit des couples moteurs à l'intérieur du liquide et le met en mouvement dans un brassage électromagnétique. Ce brassage est dit turbulent car il provoque, non seulement des recirculation à grande échelle (à l'échelle du bain) et à vitesse élevée pour renouveler constamment et rapide-  
25 ment la surface libre du bain et amener les espèces libres à éliminer près de la surface réactive, mais également une turbulence à petite échelle au voisinage de la surface libre pour amener toutes les substances à éliminer sur la surface et augmenter ainsi les cinétiques réactionnelles. Toutes les échelles du bras-  
30 sage subissent directement une injection d'énergie cinétique à partir de l'énergie magnétique.

A l'inverse, une circulation par frottement fluide comme utilisée dans les procédés connus (EP-A-0 459 421) crée un brassage à grande échelle et ce n'est que par dégradation et  
35 transfert d'énergie que le mouvement est transmis vers les échel-



les plus petites. Outre l'inconvénient d'une grande déperdition d'énergie pour parvenir à des turbulences à petite échelle, un tel procédé ne permet pas de contrôler le mouvement autrement qu'en intervenant sur le plasma d'arc générateur du mouvement.

5           Selon l'invention, le choix de la fréquence du champ magnétique alternatif permet de régler les paramètres (effet thermique, pression magnétique, brassage électromagnétique) du bain et, en particulier, de favoriser l'un des paramètres.

10           Selon la présente invention, la fréquence d'excitation de la bobine 12 du creuset 1, alimentée par un générateur 13, est choisie pour favoriser un brassage turbulent du bain de silicium b qui, dans des étapes de purification du procédé de l'invention, s'effectue dans le sens symbolisé par les flèches à la figure 1, c'est-à-dire que le liquide est amené depuis le fond du creuset  
15           vers la surface libre en remontant le long de l'axe, la descente vers le fond du creuset s'effectuant en périphérie de celui-ci.

          Le caractère turbulent ou non du brassage dépend de la fréquence du courant, de la taille du creuset et de la valeur typique du champ magnétique. Le nombre de Reynolds (Re) permet de  
20           déterminer la nature de l'écoulement. Le paramètre d'écran ( $R\omega$ ) est fonction du diamètre du creuset, de la conductivité électrique du bain et de la fréquence ( $R\omega = \mu\sigma R^2\omega$ , où  $\mu$  désigne la perméabilité du vide,  $\omega$  désigne la pulsation,  $\sigma$  désigne la conductivité électrique du matériau liquide et R désigne le rayon  
25           du creuset). Le paramètre d'écran caractérise la plus ou moins grande pénétration du champ dans le bain. Si le champ ne pénètre que très superficiellement (fréquence élevée), les forces de Laplace ne s'exerceront que sur la partie périphérique du bain et le brassage sera faible. De même, si le champ pénètre totalement  
30           (fréquence nulle), il n'y aura pas de brassage. Pour que le brassage soit maximum, le paramètre d'écran doit avoir une valeur de l'ordre de 40. On notera que ce paramètre d'écran est ajustable par l'opérateur.

35           Un tel brassage présente plusieurs avantages pendant les phases de purification.

Tout d'abord, le fluide de la partie inférieure du creuset est ramené rapidement vers la surface libre réactive et les impuretés peuvent alors être combinées puis vaporisées par le plasma de sorte à être évacuées. On notera que les espèces for-  
mées par réaction du plasma avec les impuretés contenues dans le  
silicium sont éliminées en continu dans l'installation et, par  
conséquent, la réactivité de l'interface est constante et ne  
sature pas.

Un autre avantage de la circulation prévue à la figure  
1 est que si des particules solides (souvent des oxydes plus  
légers), résultant également de la réaction chimique d'impuretés  
avec le plasma, se forment à la surface du bain, celles-ci sont  
entraînées vers la paroi 11 du creuset 1, c'est-à-dire vers la  
croûte de silicium solide où elles sont piégées, augmentant ainsi  
l'efficacité de la purification.

Le choix des fréquences d'alimentation de la bobine du  
creuset est fonction de sa taille et de sa forme. Par exemple,  
avec un creuset d'un diamètre de l'ordre de 60 cm pouvant conte-  
nir une charge de silicium de l'ordre de 200 kg, on peut  
travailler avec une fréquence de l'ordre de 50 ou 60 Hz pour la  
bobine du creuset, donc à la fréquence du réseau électrique  
industriel.

Un avantage de la présente invention est qu'il est  
désormais possible d'injecter simultanément ou successivement,  
sans autre manipulation que l'ouverture de vannes d'alimentation  
en gaz (non représentées), divers gaz réactifs  $g_r$  dans le plasma  
et d'en contrôler la concentration par rapport aux gaz plasma-  
gènes. Dans une torche 2 telle qu'illustrée par la figure 1, le  
gaz réactif  $g_r$  est amené au centre de la torche, un gaz auxi-  
liaire  $g_a$ , par exemple de l'argon, est véhiculé de façon concen-  
trique aux gaz réactifs. Un gaz plasma  $g_p$ , par exemple également  
de l'argon, est en outre véhiculé de façon concentrique au gaz  
auxiliaire. Une bobine d'induction 21 entoure l'extrémité libre  
de la torche 2 de sorte à créer le plasma inductif. La bobine de

la torche est généralement excitée par un courant alternatif à une fréquence de l'ordre du MHz par un générateur 22.

Selon la présente invention, différents gaz réactifs peuvent être injectés dans le plasma soit simultanément, soit  
5 successivement pour leur action sélective sur les éléments indésirables. A titre d'exemple de gaz réactifs, on notera l'oxygène, l'hydrogène, le chlore ou l'eau, sous forme de vapeur. Le choix du gaz est déterminé par les propriétés chimiques et thermodynamiques de l'impureté à éliminer. L'utilisation de chlore dans  
10 le plasma permet de former des chlorures volatiles avec des impuretés comme le bore, l'antimoine ou l'arsenic qui sont parmi les impuretés les plus fréquentes dans le cas de silicium provenant de rejets de l'industrie micro-électronique. Le silicium se combine également au chlore pour former un chlorure volatil.  
15 L'évaporation des impuretés est favorisée par le contrôle du renouvellement de l'atmosphère au-dessus du bain de silicium fondu (une pression de vapeur plus faible pour les chlorures d'impuretés les rend plus volatiles).

L'oxygène permet l'élimination des traces de carbone  
20 (le silicium est obtenu par réduction du sable (silice) par le carbone en four à arc). On notera que l'injection de gaz réactif tel que l'oxygène dans le plasma est parfaitement contrôlable à la différence d'une libération d'oxygène par une paroi en silice comme dans les procédés connus.

25 L'oxygène, ou bien plus efficacement l'eau sous forme de vapeur, ou bien la combinaison oxygène-hydrogène, permet de rendre volatile le bore sous la forme  $B_3H_3O_6$ , qui est gazeux.

De façon pratique, pour des raisons de sécurité et d'économies évidentes, on préfère l'eau ou l'oxygène chaque fois  
30 que cela est possible.

De préférence, l'installation d'affinage comprend en outre une culasse magnétique amovible 3 (figure 2) dont le rôle est d'inverser le sens de circulation dans le bain de silicium. La vitesse de brassage étant proportionnelle à la valeur typique  
35 du champ magnétique, la présence ou non de la culasse magnétique

permet de modifier ce champ et donne la vitesse et le caractère turbulent ou non de l'écoulement, sans avoir à modifier la fréquence, ce qui présenterait de sérieuses difficultés technologiques et fondamentales. Le rôle de la culasse magnétique 3 sera  
5 mieux compris par la suite.

L'invention va maintenant être décrite en relation avec un exemple de mise en oeuvre préféré du procédé d'affinage du silicium dans une installation telle que décrite ci-dessus.

Au départ, le creuset froid 1 est rempli de poudres, de  
10 copeaux ou de débris de silicium provenant, par exemple, d'un réservoir 4. Le silicium étant semiconducteur, il doit être préchauffé avant de devenir progressivement conducteur (autour de 800°C) et de pouvoir alors être chauffé par induction au moyen de la bobine 12 du creuset 1.

15 Selon la présente invention, on actionne d'abord la torche à plasma 2, pour préchauffer la charge de silicium solide et la porter à la température permettant d'obtenir un couplage avec le champ à basse fréquence créé par la bobine 12 du creuset 1. Le gaz utilisé dans cette phase de préchauffage est, de préférence,  
20 de l'argon. Le cas échéant, de l'hydrogène est introduit comme gaz réactif pour augmenter la conductivité thermique du plasma et accélérer ainsi le préchauffage de la charge de silicium.

Un avantage d'effectuer un préchauffage au moyen de la  
25 torche à plasma par rapport à l'utilisation classique d'un suscepteur est que l'on évite ainsi toute pollution du silicium qui serait autrement apportée par le matériau du suscepteur (généralement du carbone ou du fer).

A la fin de cette phase de démarrage, le silicium est  
30 entièrement fondu et l'énergie nécessaire au maintien de cet état fondu est essentiellement délivrée par la bobine du creuset 1.

Dans une deuxième phase de purification, on favorise un brassage turbulent du bain de silicium dans le sens des flèches à la figure 1 et on introduit, dans le plasma, simultanément ou  
35 séquentiellement, un ou plusieurs gaz réactifs appropriés à

l'élimination des impuretés qui, en se combinant avec un gaz réactif à la surface du bain b, forment des espèces volatiles qui sont vaporisées. On notera que les traces d'oxygène (ou d'autres impuretés) contenues dans les poudres et copeaux introduits par le distributeur 4 de silicium solide lors de l'étape précédente provoquent la formation d'une gangue en surface du bain. Cette gangue, qui est constituée d'oxyde et de sous-oxydes plus légers que le reste du bain, est rejetée à la périphérie du creuset 1 grâce au brassage turbulent dans le sens des flèches à la figure 1. On garantit ainsi une surface dégagée à l'interface liquide-plasma.

La phase de purification peut comporter plusieurs étapes correspondant à l'utilisation de différents gaz réactifs en fonction des éléments à éliminer du bain liquide.

Une autre caractéristique de la présente invention, appliquée à l'obtention de silicium pour des applications photovoltaïques, est de prévoir une troisième phase de "dopage" du silicium purifié, par des éléments favorisant le pouvoir photovoltaïque du silicium polycristallin par passivation des défauts, par exemple de l'hydrogène.

Selon la présente invention, une fois le silicium purifié, on introduit comme gaz réactif, un dopant dans le plasma, par exemple, de l'hydrogène. Pour améliorer l'inclusion des atomes d'hydrogène dans le silicium, on inverse de préférence les mouvements du brassage turbulent dans le bain liquide. Pour ce faire, selon la présente invention, on met en place la culasse magnétique 3 qui présente une forme annulaire au centre de laquelle passe le plasma. Bien qu'il soit possible d'utiliser une culasse magnétique annulaire sous forme d'une bobine commandée par une excitation alternative, on préférera selon l'invention utiliser une culasse magnétique constituée d'un aimant permanent, par exemple, sous la forme de deux demi-anneaux qui sont ramenés autour de la flamme f de plasma lorsque l'on souhaite inverser le sens du brassage turbulent dans le bain. Cette inversion du sens du brassage turbulent du plasma conduisant, comme l'illustre la

figure 2, à ce que le liquide soit entraîné vers le fond du creuset en descendant le long de l'axe et remonte vers la surface libre par la paroi du creuset, favorise l'inclusion des atomes d'hydrogène dans le bain.

5 De préférence, pour éviter que l'inversion du brassage ne provoque le retour au centre du bain des gangues et scories rejetées en périphérie au cours de la phase précédente, on commence par abaisser la puissance de chauffage du creuset 1, pour augmenter l'épaisseur de la couche externe solide du bain  
10 fondu, et figer ainsi les espèces solides contenant des impuretés.

Dans une quatrième phase, une fois le silicium affiné et dopé prêt, celui-ci est coulé sous forme de lingots propres à être sciés pour obtenir des cellules solaires. Cette coulée peut,  
15 selon un mode de réalisation non représenté, être obtenue par renversement du creuset.

Selon le mode de réalisation représenté aux figures 1 et 2, la coulée est obtenue par l'actionnement d'une vanne 5 de fermeture d'un orifice 14 au fond du creuset 1.

20 Par exemple, on pourra utiliser une vanne électromagnétique qui a pour objectif de faire fondre un bouchon de silicium solide qui obture le fond du creuset. Ce bouchon est maintenu, pendant les autres phases, à l'état solide par refroidissement de la paroi de l'orifice 14. On utilise alors une  
25 bobine 51 entourant l'orifice de sortie. Cette bobine 51 est imbriquée dans la partie basse du creuset avec la bobine 12 du creuset lui-même. La fréquence du courant alimentant la bobine 51 de vanne au moyen d'un générateur 52 est adaptée à la dimension de l'orifice 14 et est donc beaucoup plus élevée que la fréquence  
30 du courant qui alimente la bobine 12 du creuset. On évite ainsi un couplage trop important entre les deux bobines. Dans la zone de recouvrement des deux bobines 12 et 51, aucune des deux fréquences n'est, bien entendu, optimale. En l'absence de courant dans la bobine 51, le matériau du creuset à cette hauteur est  
35 chaud, donc conducteur, mais solide. Lorsqu'un courant est appli-

qué à la bobine 51 de la vanne 5, le supplément de chauffage entraîne la fusion de cette zone. Cette fusion se propage progressivement vers le bas provoquant ainsi l'ouverture de la vanne par fusion du bouchon de silicium solide. La fermeture de la  
5 vanne est obtenue en coupant le courant dans la bobine 51.

A titre de variante de réalisation, on pourra utiliser une petite torche à plasma inductif placée sous l'orifice de vidange du creuset. Cette torche est alors retirée au moment où la température de couplage est atteinte (cette température de  
10 couplage est, dans le cas du silicium, inférieure à la température de fusion).

Pour le traitement d'une charge (ou lot) suivante de silicium à affiner, on laisse de préférence subsister une quantité liquide de la phase précédente de manière à éviter de recou-  
15 rir de nouveau à une première phase de démarrage.

On notera que l'inversion du sens de brassage prévue dans la troisième phase de dopage peut également, et de façon préférentielle, être prévue dans la phase initiale de démarrage pour améliorer le mélange des poudres et copeaux de silicium à  
20 fondre en les entraînant vers le centre du creuset et en évitant un piégeage immédiat par les parois froides.

Un avantage de la présente invention est qu'au moyen d'une seule installation, couplant plasma inductif et creuset froid inductif, on obtient un affinage du silicium par rapport à  
25 toutes ses impuretés. Par conséquent, cet affinage peut être obtenu dans des conditions économiques intéressantes.

Un autre avantage de la présente invention est qu'elle maintient, pendant les phases de purification et de dopage, le silicium dans un état liquide grâce à un moyen de chauffage  
30 inductif non polluant. Ce moyen de chauffage est extérieur au creuset et laisse complètement libre la surface du bain.

Un autre avantage de l'utilisation d'un creuset froid inductif est que le silicium liquide est brassé avec une forte intensité de turbulence qui favorise les transferts de matière  
35 dans le bain. La turbulence induite au voisinage de l'interface

accélère les transferts de matière entre les deux phases en dessus et au-dessous de la surface libre et accroît les cinétiques réactionnelles.

5 Un autre avantage de la présente invention est que le recours à une culasse magnétique entre la torche et le creuset rend possible une inversion du sens de brassage et, par conséquent, on peut favoriser la fusion d'une nouvelle charge de silicium et/ou améliorer la purification et/ou améliorer le dopage d'un silicium affiné.

10 Bien entendu, la présente invention est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art. En particulier, les gaz utilisés dans le plasma seront choisis en fonction des impuretés devant être éliminées du bain. De plus, la réalisation pratique d'une installation d'affinage  
15 permettant la mise en oeuvre du procédé de l'invention est à la portée de l'homme de l'art à partir des indications fonctionnelles données ci-dessus. On veillera à respecter le couplage entre le plasma et le creuset froid qui permet l'amorçage, sans pollution, de la fusion par induction d'un matériau semiconduc-  
20 teur, et l'utilisation d'une culasse magnétique annulaire permettant de forcer le sens de convection dans le bain.



REVENDICATIONS

1. Procédé d'affinage du silicium, caractérisé en ce qu'il consiste :

à remplir un creuset froid inductif (1) de silicium solide ;

5 à liquéfier le contenu du creuset ;

à organiser, au moyen du creuset inductif, un brassage turbulent du bain de silicium (b) en amenant le liquide depuis le fond du creuset vers la surface libre en remontant le long de l'axe central du creuset ; et

10 à diriger un plasma (f) produit par une torche à plasma inductive (2) vers la surface du bain pendant une durée permettant l'élimination d'impuretés pour lesquelles le gaz réactif ( $g_r$ ) du plasma est adapté.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'intensité du brassage turbulent est fonction de la fréquence d'un champ électromagnétique créée par le creuset (1).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser séquentiellement plusieurs gaz réactifs ( $g_r$ ).

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les gaz réactifs ( $g_r$ ) sont choisis dans le groupe comprenant le chlore, l'oxygène, l'hydrogène et l'eau sous forme de vapeur.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste en outre, après purification du bain de silicium (b) :

à inverser le sens de brassage du bain ; et

à injecter comme gaz réactif ( $g_r$ ) du plasma, un élément permettant de doper le silicium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le gaz réactif ( $g_r$ ) injecté pour doper le silicium est de l'hydrogène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le silicium est traité par lots d'un volume correspondant sensiblement au volume que peut contenir le

creuset (1), le creuset n'étant pas vidé intégralement à l'issue du traitement d'un lot courant pour constituer une amorce liquide favorisant la fusion lors du lot suivant.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, lors d'une phase de démarrage initiale de l'installation, le plasma est utilisé sans gaz réactif pour chauffer la surface de la charge de silicium contenue dans le creuset (1) jusqu'à ce que cette charge atteigne une température suffisante pour le rendre conductrice, la poursuite du chauffage de la charge et son maintien à la température souhaitée étant par la suite assurés par le champ magnétique du creuset inductif.

9. Installation d'affinage du silicium, caractérisée en ce qu'elle comporte :

un creuset froid inductif (1) propre à recevoir le silicium ;

une torche à plasma inductive (2) dirigée vers la surface libre de la charge de silicium contenue dans le creuset ;  
et

une culasse magnétique amovible (3) entre la torche à plasma (2) et le creuset (1), la culasse étant annulaire pour permettre le passage de la flamme (f) de plasma.

10. Installation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le creuset (1) comporte, en son fond, un orifice (14) dont l'ouverture est commandée par une vanne électromagnétique (5).

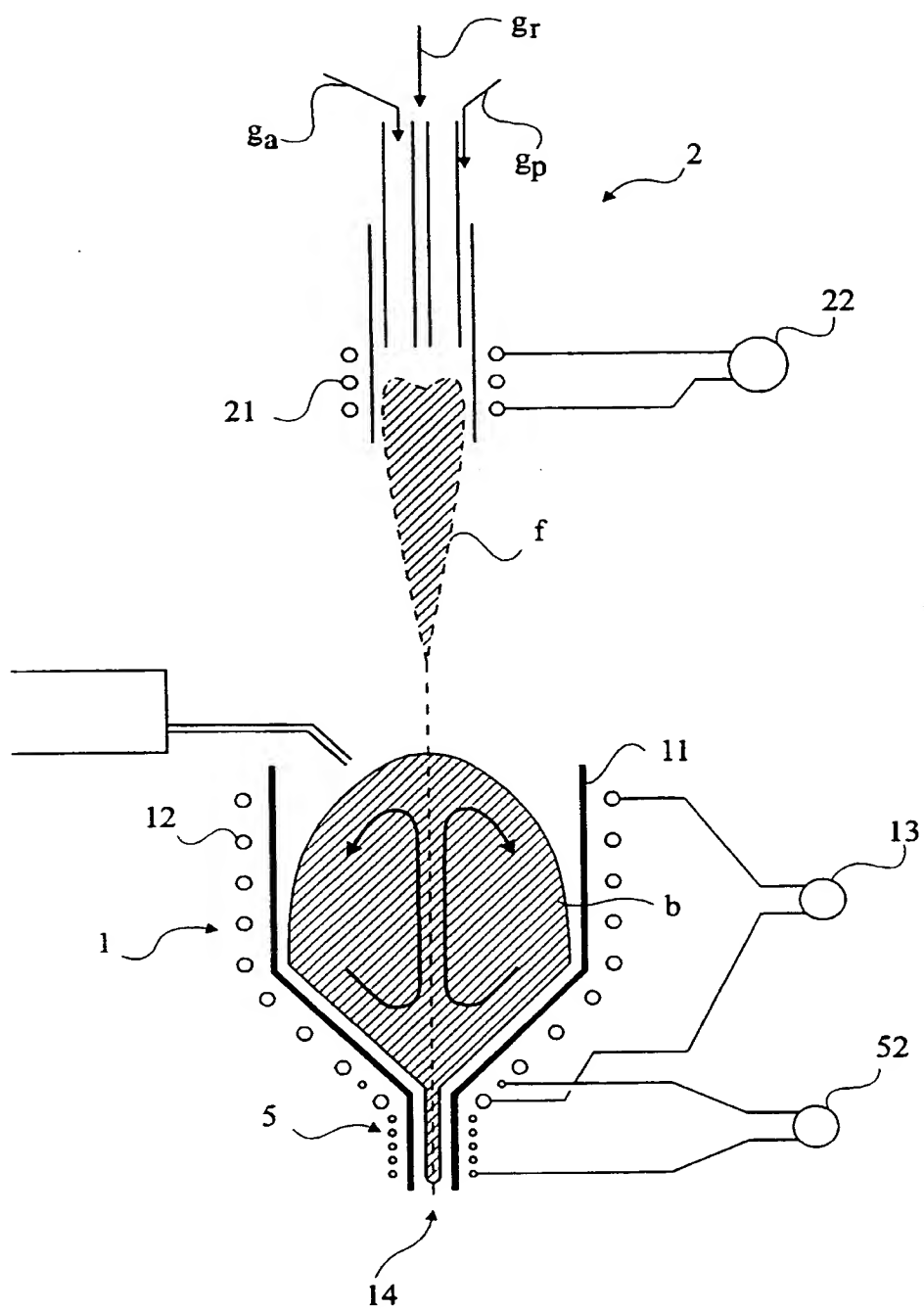


Fig 1

*This Page Blank (uspto)*

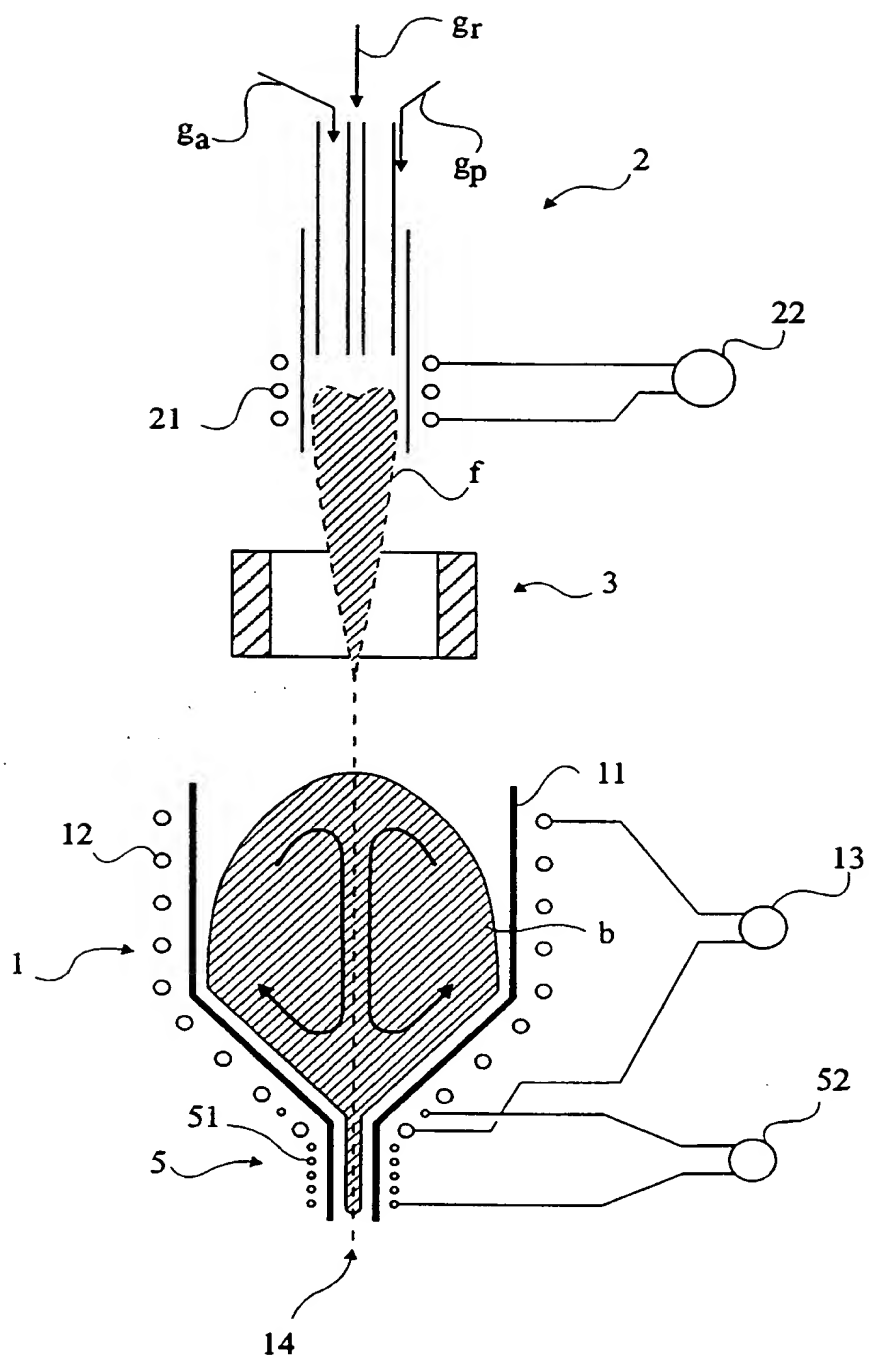


Fig 2

*This Page Blank (uspto)*

*This Page Blank*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No

PCT/FR 98/02765

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C01B33/037

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 459 421 A (KAWASAKI STEEL CO) 4 December 1991 cited in the application see the whole document	1
A	---	2-4, 8, 9
Y	DE 29 24 584 A (STRAEMKE SIEGFRIED) 15 January 1981 see the whole document ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1999

Date of mailing of the international search report

12/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>BABA H ET AL: "REMOVAL OF BORON FROM MOLTEN SILICON BY ARGON-PLASMA MIXED WITH WATER VAPOR" COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE, 8 April 1991, pages 286-289, XP002061839 see the whole document</p>	1-4, 8, 9
A	<p>EP 0 274 283 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 July 1988 see the whole document</p>	1
A	<p>EP 0 045 689 A (ELECTRICITE DE FRANCE) 10 February 1982</p>	
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9421 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 94-173456 XP002061478 &amp; JP 06 115922 A (KAWASAKI STEEL CORP) see abstract</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 010, 31 October 1997 &amp; JP 09 142823 A (KAWASAKI STEEL CORP), 3 June 1997 see abstract</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 002, 29 February 1996 &amp; JP 07 267624 A (KAWASAKI STEEL CORP), 17 October 1995 see abstract</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 185 (C-1047), 12 April 1993 &amp; JP 04 338108 A (KAWASAKI STEEL CORP), 25 November 1992 see abstract</p>	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02765

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0459421	A	04-12-1991	JP 4228414 A	18-08-1992
			CA 2043492 A	01-12-1991
			DE 69124287 D	06-03-1997
			DE 69124287 T	07-05-1997
			US 5182091 A	26-01-1992
DE 2924584	A	15-01-1981	NONE	
EP 0274283	A	13-07-1988	FR 2585690 A	06-02-1987
EP 45689	A	10-02-1982	FR 2487808 A	05-02-1982
			US 4399116 A	16-08-1983



3

2

4

4

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No

PCT/FR 98/02765

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C01B33/037

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 459 421 A (KAWASAKI STEEL CO) 4 décembre 1991 cité dans la demande voir le document en entier	1
A	---	2-4, 8, 9
Y	DE 29 24 584 A (STRAEMKE SIEGFRIED) 15 janvier 1981 voir le document en entier ---	1
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>BABA H ET AL: "REMOVAL OF BORON FROM MOLTEN SILICON BY ARGON-PLASMA MIXED WITH WATER VAPOR" COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE, 8 avril 1991, pages 286-289, XP002061839 voir le document en entier ---</p>	1-4, 8, 9
A	<p>EP 0 274 283 A (RHONE POULENC CHIMIE) 13 juillet 1988 voir le document en entier ---</p>	1
A	<p>EP 0 045 689 A (ELECTRICITE DE FRANCE) 10 février 1982 ---</p>	
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9421 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 94-173456 XP002061478 &amp; JP 06 115922 A (KAWASAKI STEEL CORP) voir abrégé ---</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 010, 31 octobre 1997 &amp; JP 09 142823 A (KAWASAKI STEEL CORP), 3 juin 1997 voir abrégé ---</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 002, 29 février 1996 &amp; JP 07 267624 A (KAWASAKI STEEL CORP), 17 octobre 1995 voir abrégé ---</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 185 (C-1047), 12 avril 1993 &amp; JP 04 338108 A (KAWASAKI STEEL CORP), 25 novembre 1992 voir abrégé -----</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De .de Internationale No

PCT/FR 98/02765

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0459421 A	04-12-1991	JP 4228414 A CA 2043492 A DE 69124287 D DE 69124287 T US 5182091 A	18-08-1992 01-12-1991 06-03-1997 07-05-1997 26-01-1992
DE 2924584 A	15-01-1981	AUCUN	
EP 0274283 A	13-07-1988	FR 2585690 A	06-02-1987
EP 45689 A	10-02-1982	FR 2487808 A US 4399116 A	05-02-1982 16-08-1983

*This Page Blank (uspto)*